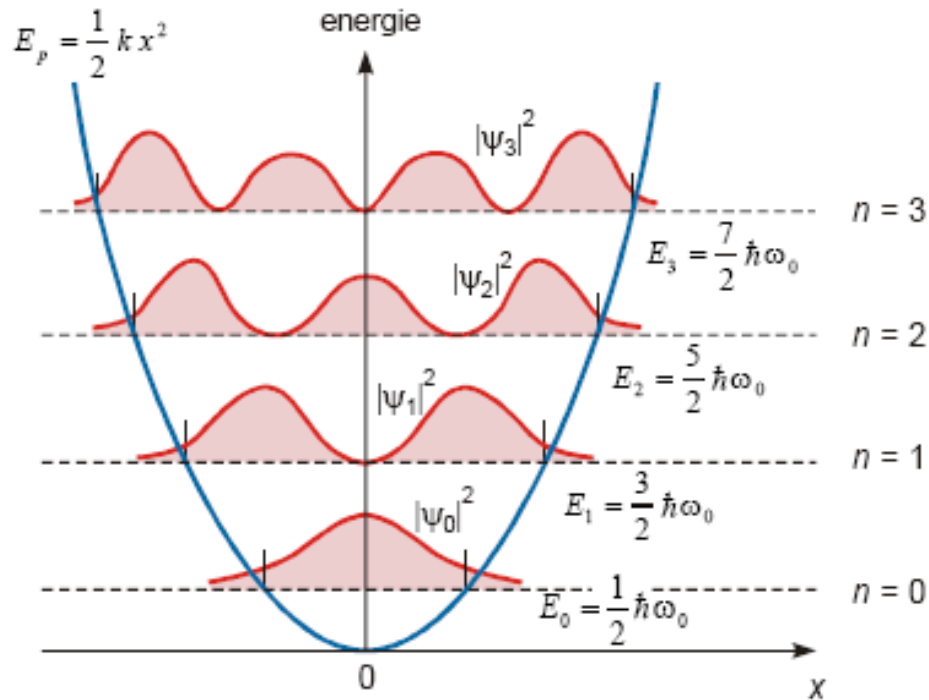


Kvantové řešení lineárního harmonického oscilátoru



Jsou znázorněny:

- Ekvidistantní hladiny energie oscilátoru
- Průběh potenciální energie
- Hustoty pravděpodobnosti pro jednotlivé kvantové stavy
- Oblasti s nenulovou hustotou pravděpodobnosti, které jsou pro částici v klasickém popisu zakázané, s rostoucím kvantovým číslem se tyto oblasti zmenšují

Schrödingerova rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi(x) = E \psi(x)$$

Řešení:

$$\psi_n = A f_n(x) e^{-\beta x^2}$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

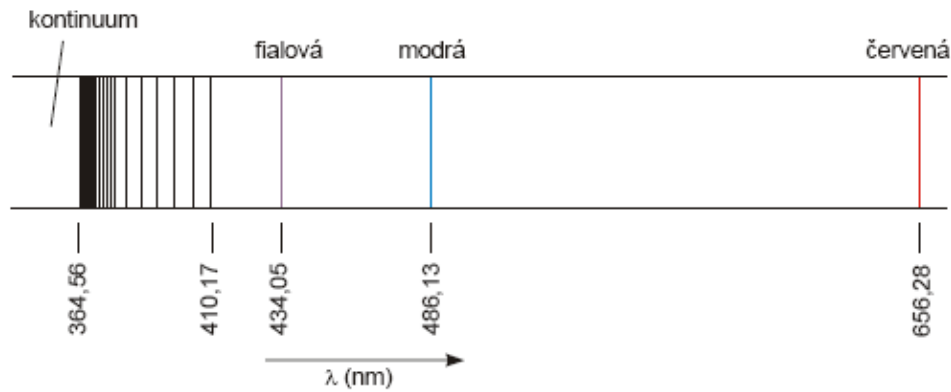
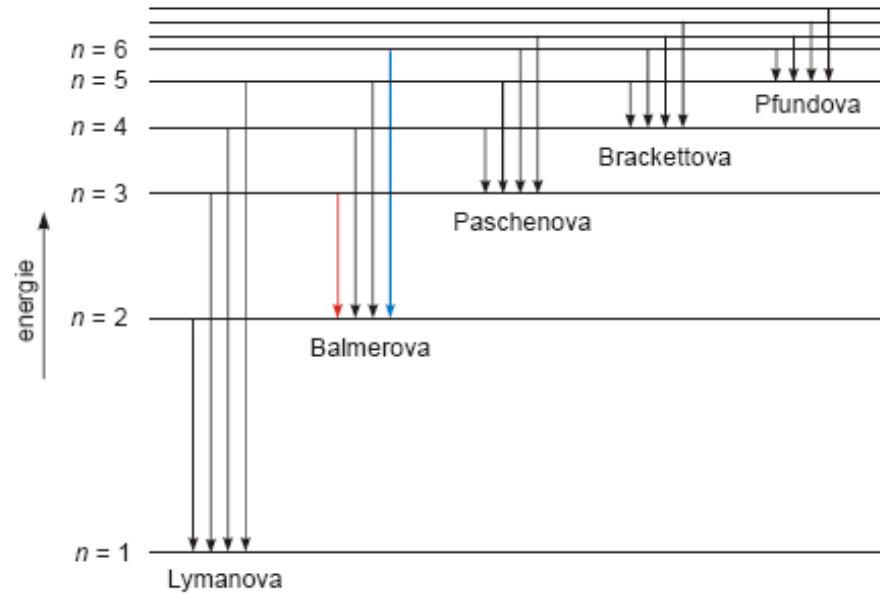
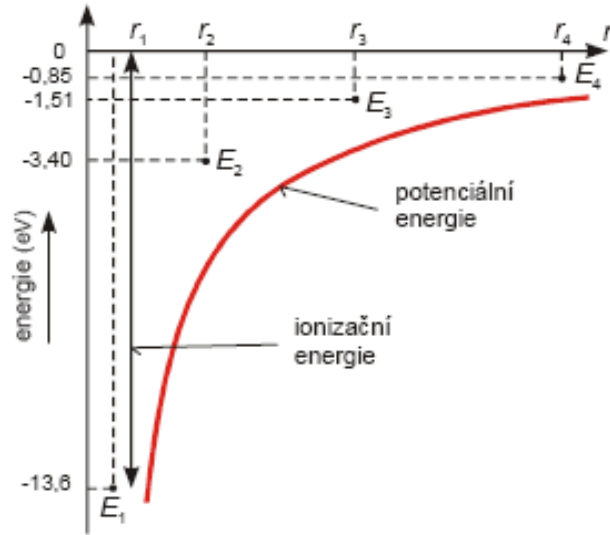
Hladiny energie:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

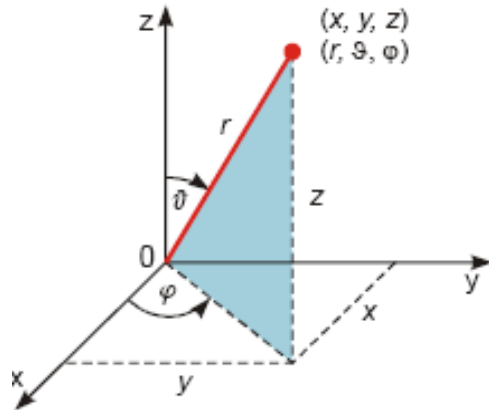


Niels Bohr

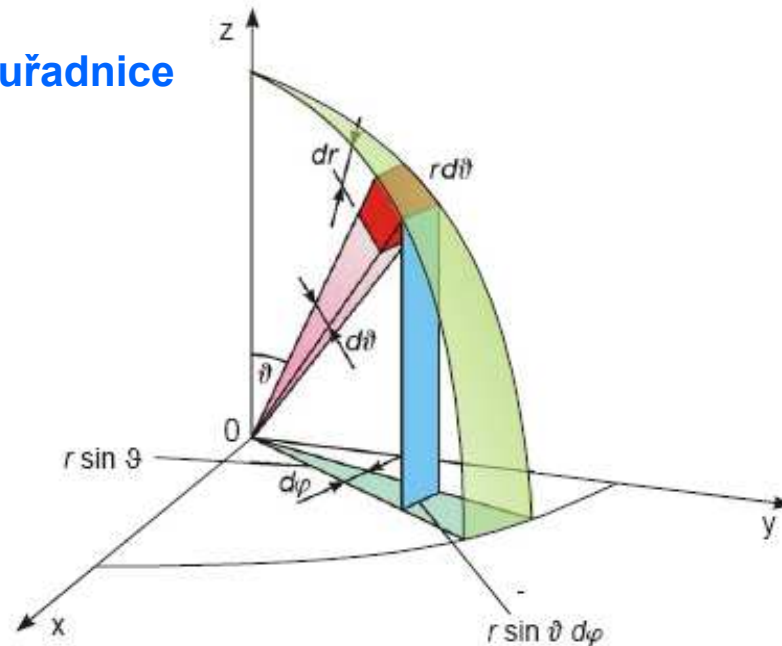
Spektrum atomu vodíku



Kvantové řešení atomu vodíku (1)



Sférické souřadnice



Laplaceův operátor vyjádříme ve sférických souřadnicích:

$$\Delta \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}$$

Řešení SCHR hledáme ve tvaru součinu tří monozávislých funkcí

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$$

Kvantové řešení atomu vodíku (2)

Schrödingerova rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) + E_p(r) \psi = E \psi$$

Po dosazení předpokladu o řešení a úpravách dostaneme:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \frac{2m_e r^2 \sin^2 \vartheta}{\hbar^2} (E - E_p(r))$$

Tuto rovnici můžeme pomocí kvantových čísel n , ℓ , m_ℓ separovat na soustavu tří diferenciálních rovnic, každá rovnice je o jedné proměnné.

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m_\ell^2$$

$$-\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{m_\ell^2 \Theta}{\sin^2 \vartheta} = \ell(\ell+1) \Theta$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_p) R = \ell(\ell+1) \frac{R}{r^2}$$

Kvantové řešení atomu vodíku (3)

Průběh radiální části $R_{nl}(r)$ řešení SCHR

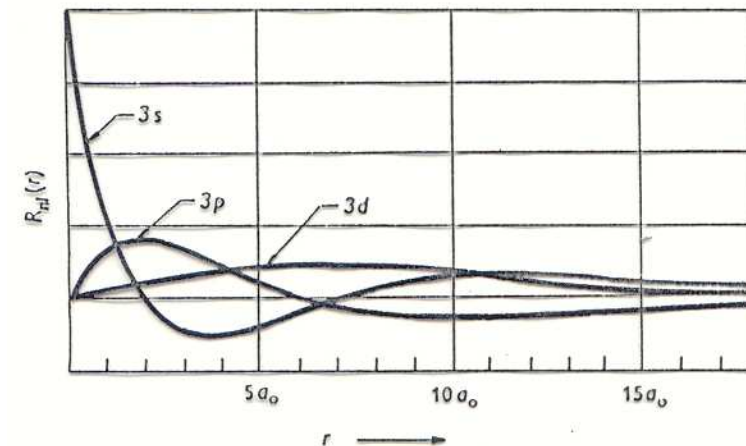
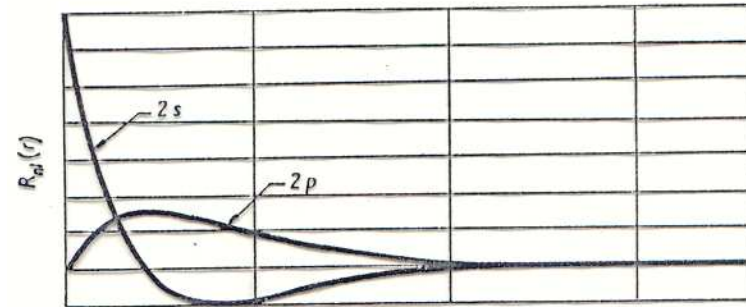
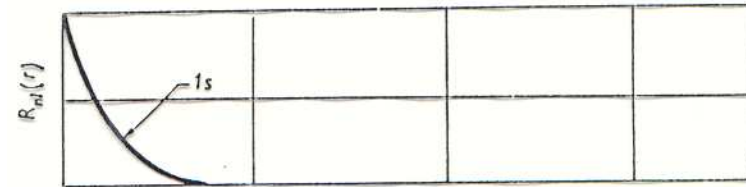
Vlnové funkce získané řešením Schrödingerovy rovnice

$$\Phi = A e^{im_\ell \varphi}$$

$$\Theta(\vartheta) = B \sin^{|m_\ell|} \vartheta F_{\ell, |m_\ell|}(\cos \vartheta)$$

$$R(r) = C e^{-Zr/na_0} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^\ell G_{n, \ell} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)$$

n	ℓ	m_ℓ	$R(r)$	$\Theta(\vartheta)$	$\Phi(\varphi)$
1	0	0	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \vartheta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \vartheta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$



Kvantové řešení atomu vodíku (3)

Radiální hustota pravděpodobnosti

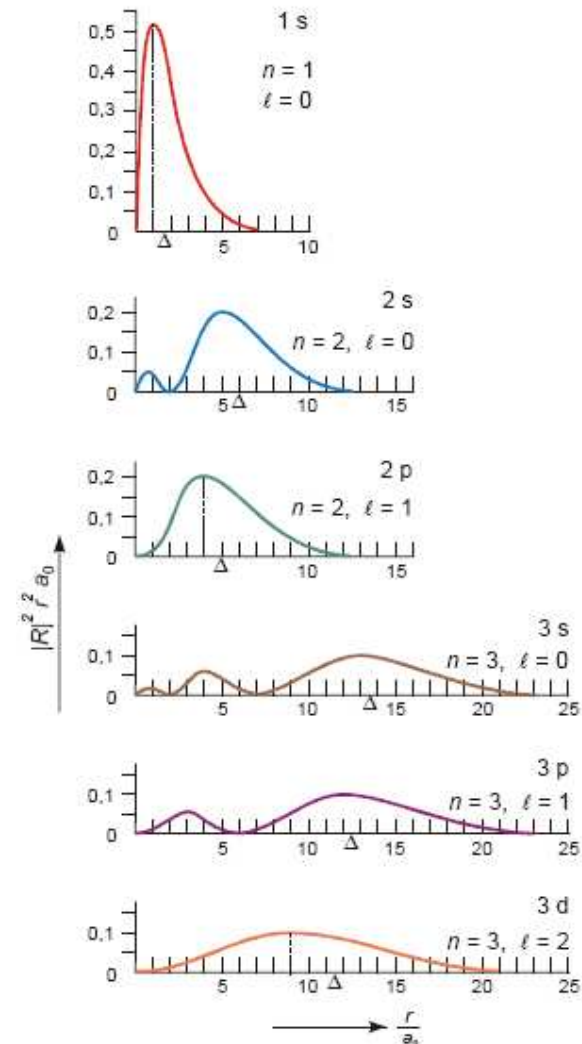
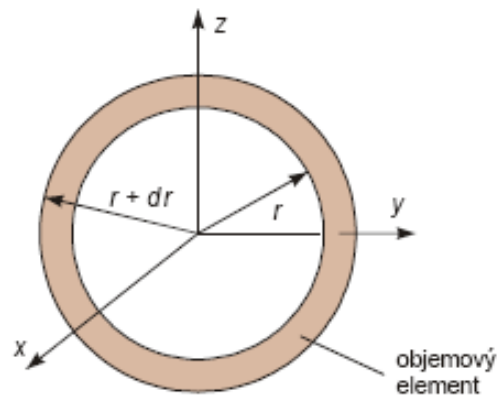
Pravděpodobnost dP výskytu elektronu v kulové slupce o poloměru r a tloušťce dr

$$dP(r, r + dr) = \int_{\text{kul. slupka}} \psi^* \psi dV$$

$$dP(r, r + dr) = |R|^2 r^2 dr \iint_{\varphi, \vartheta} |\Theta|^2 |\Phi|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$dP(r, r + dr) = |R|^2 r^2 dr$$

Výraz $|R|^2 r^2$ nazveme **radiální hustotou pravděpodobnosti**.

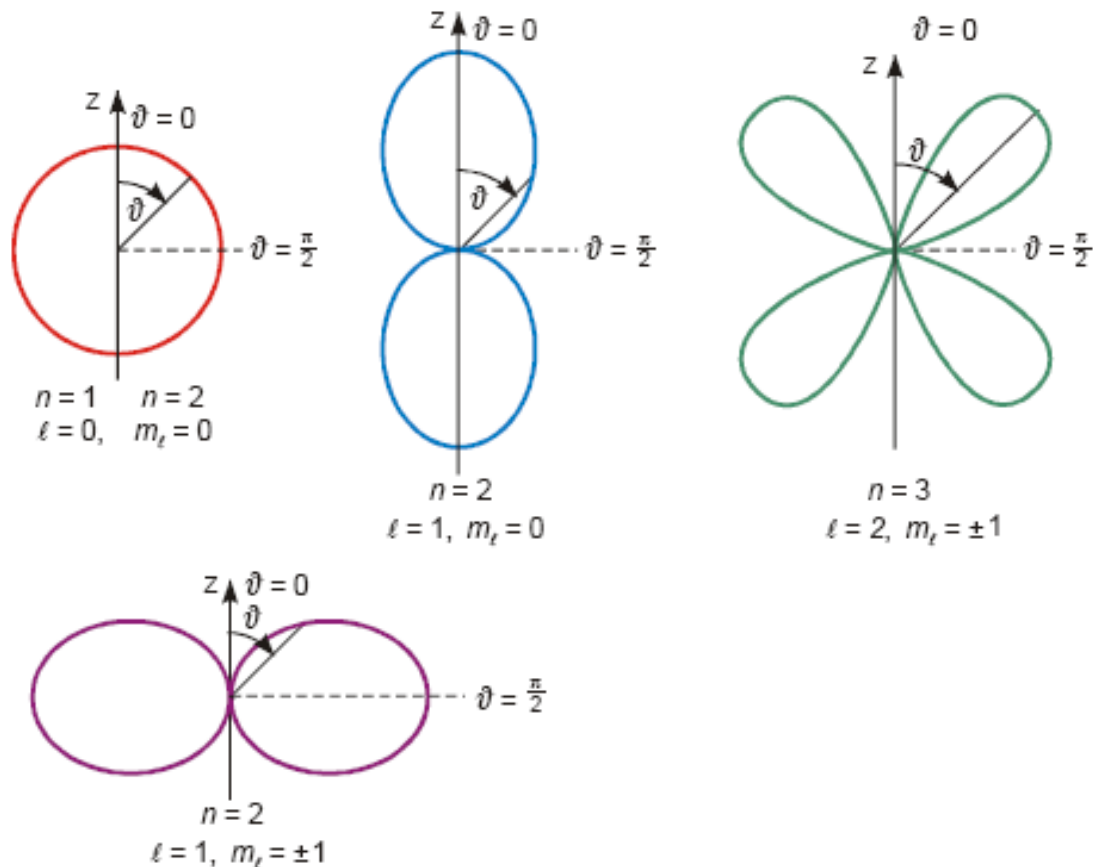


Kvantové řešení atomu vodíku (4)

Hustota pravděpodobnosti vyjádřená z úhlové části řešení SCHR je nezávislá na úhlu φ , tj. rotačně symetrická kolem osy z

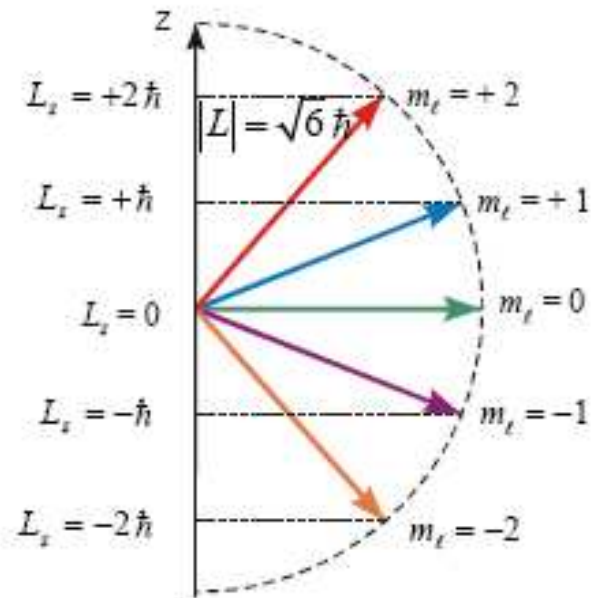
$$\Theta_{\ell, m_\ell}^*(\vartheta) \Theta_{\ell, m_\ell}(\vartheta)$$

$$\Phi_{m_\ell}^*(\varphi) \Phi_{m_\ell}(\varphi) = A^* e^{-im_\ell \varphi} A e^{im_\ell \varphi} = |A|^2$$

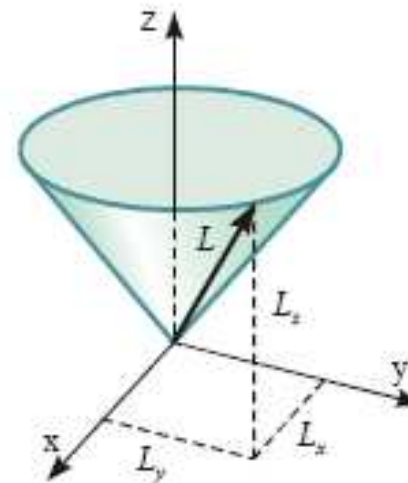


Kvantové řešení atomu vodíku (5)

Prostorové kvantování



a)



b)

Velikost orbitálního momentu hybnosti elektronu

$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad \ell = 0, 1, \dots, n-1$$

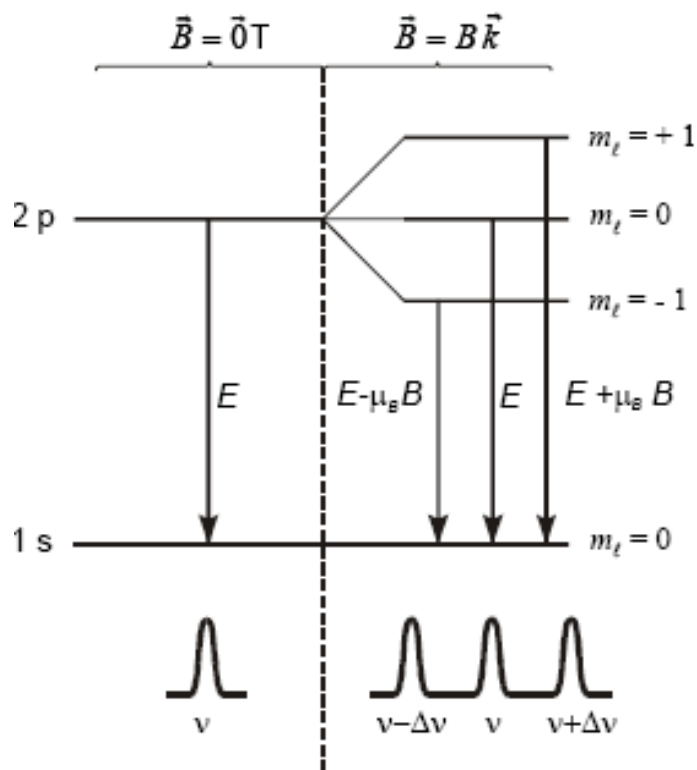
Možné z-ové složky orbitálního momentu hybnosti elektronu

$$L_z = m_\ell \hbar \quad m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell$$

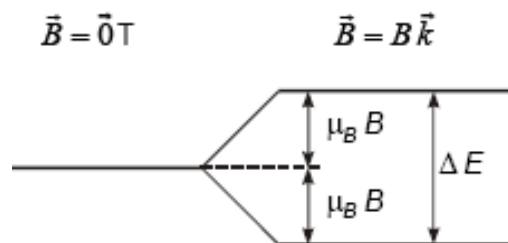


Zeemanův jev (1)

Rozštěpení spektrálních čar v magnetickém poli



Změna frekvence vyzářené energie v magnetickém poli v naznačeném přechodu



Rozštěpení energetické hladiny pro $\ell = 1$ ve vnějším magnetickém poli o indukci B

Prostorové kvantování magnetického momentu

$$m_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_\ell = -\mu_B m_\ell \quad m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$$

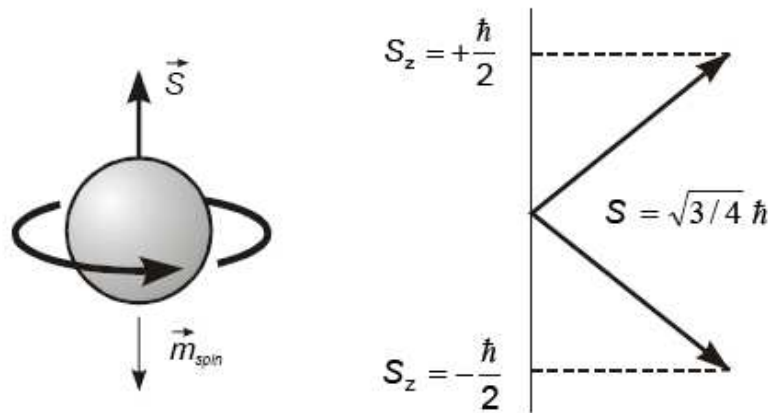
Štěpení hladin energií

$$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_z B$$

$$\Delta E = m_\ell \mu_B B, \quad m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$$

Zeemanův jev (2)

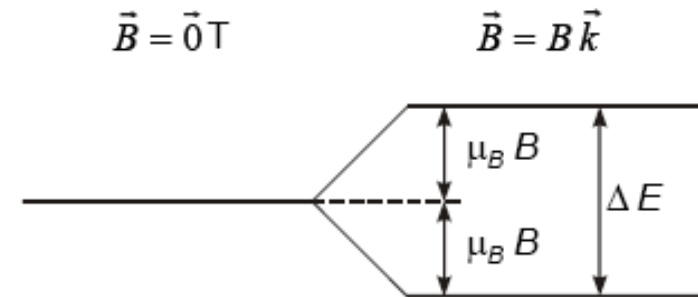
Spin elektronu



Prostorové kvantování spinového momentu hybnosti S

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)}$$

$$S_z = \hbar m_s$$



Rozštěpení hladin energie v magnetickém poli

$$E_p = -\vec{m}_{spin} \cdot \vec{B} = -m_{spin,z} B = \frac{e}{m_e} S_z B$$

$$E_p = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} B = \pm \mu_B B$$

Víceelektronové atomy

Aproximace centrálního pole (orbitální aproximace) – vyšetřujeme stav elektronu v centrálním poli tvořeném jádrem a ostatními elektrony, neuvažuje se vzájemná interakce elektronů

Výsledná vlnová funkce je dána součinem vlnových funkcí pro stavy jednotlivých elektronů v centrálním poli

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2) \cdot \dots$$

Při řešení stavů jednotlivých elektronů uvažujeme elektrický potenciál modifikovaný náboji zbývajících elektronů (stínění). Energie elektronu proto závisí na hloubce penetrace elektronu do vnitřních slupek. Pro danou hodnotu hlavního kvantového čísla je hloubka penetrace závislá i na vedlejším kvantovém čísle, proto je energie elektronu různá pro stavy s, p, d atd. Degenerace hladin energií v ℓ je tím odstraněna

Obsazování elektronového obalu se řídí výstavbovým principem, Pauliho principem a Hundovým pravidlem

Výstavbový princip – postupné obsazování hladin od nejnižší energie k vyšším

Pauliho princip – v elektronovém obalu se nesmí vyskytovat dva a více elektronů, jejichž stav by byl popsán stejnou čtveřicí kvantových čísel

Hundovo pravidlo – určuje konfiguraci elektronů v rámci podslupky, konfigurace s maximálním počtem nespárovaných elektronů

Spektra víceelektronových atomů (1)

Celkový orbitální moment hybnosti elektronů

$$\vec{L}_L = \sum_k \vec{L}_k$$

Jeho velikost je kvantována v závislosti na kvantovém čísle L

$$L_L = \sqrt{L(L+1)} \hbar$$

Kvantové číslo L má např. pro dva elektrony hodnoty

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$$

Celkový spinový moment hybnosti elektronů

$$\vec{L}_S = \sum_k \vec{S}_k$$

Jeho velikost je kvantována v závislosti na kvantovém čísle S

$$L_S = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

Kvantové číslo S má např. pro dva elektrony hodnoty

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

Spektra víceelektronových atomů (2)

- Stav elektronového obalu s určitou hodnotou kvantových čísel L a S se označuje jako **term**
- Je-li interakce mezi spinovým momentem a orbitálním momentem hybnosti pro jednotlivý elektron mnohem menší než interakce mezi elektrony navzájem, používá se při popisu víceelektronového atomu **metody slabé vazby LS**
- K označení termů se používá symboliky:

$$2S+1 L$$

Místo hodnoty kvantového čísla L se použije podobné značení písmeny jako u vedlejšího kvantového čísla l u atomu vodíku. Písmena se píšou velká, např. S pro $L=0$, P pro $L=1$ apod.

Exponent v symbolickém zápisu $2S+1$ se označuje jako **multiplicita termu**, hovoříme o singletech, dubletech, tripletech

Hladina daného termu je $(2L+1)(2S+1)$ krát degenerovaná

- V případě započítání spin-orbitální interakce se zavádí celkový moment hybnosti

$$\vec{L}_J = \vec{L}_L + \vec{L}_S$$

Spektra víceelektronových atomů (3)

Jeho velikost je kvantována v závislosti na kvantovém čísle J

$$L_J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

Kvantové číslo J má hodnoty

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

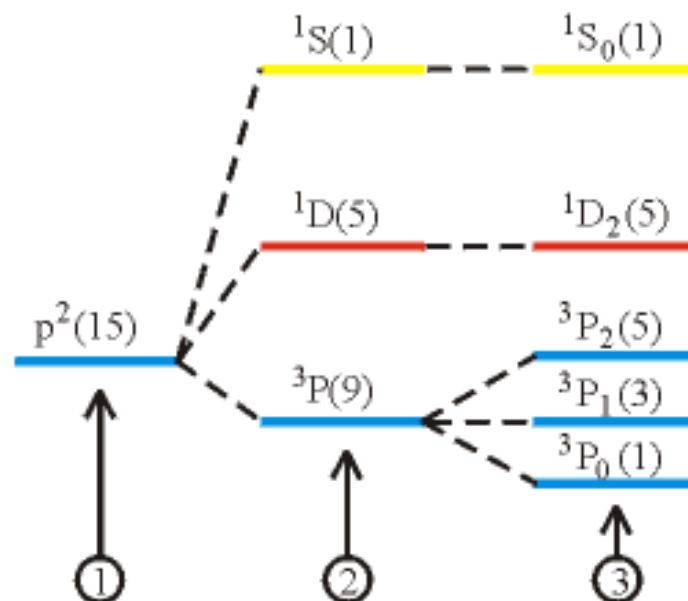
Příslušné termy vyjadřujeme symbolikou

$${}^{2S+1}L_J$$

Každá hladina energie odpovídající danému termu se po započtení spin-orbitální interakce je $(2J+1)$ krát degenerovaná

Vnější magnetické pole způsobí sejmutí degenerace v J , podle Zeemanova jevu dojde k rozštěpení termů na $(2J+1)$ hladin.

Spektra víceelektronových atomů (4)



Štěpení energetických hladin v rámci metody slabé vazby:

Jako příklad je na obrázku uvedeno postupné štěpení energetických hladin pro dva elektrony v (pod)slupce p:

1 - původní hladina, tj. hladina odpovídající pouze přiblížení centrálního pole,

2 - rozštěpení hladiny na jednotlivé termy (L, S) po započtení zbytkové interakce,

3 - rozštěpení na hladiny s různou hodnotou J po započtení spin-orbitální vazby.

Degenerace hladin jsou uvedeny v závorkách za jejich označením.